

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-175807

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-373846

(71)Applicant : GS-MELCOTEC CO LTD

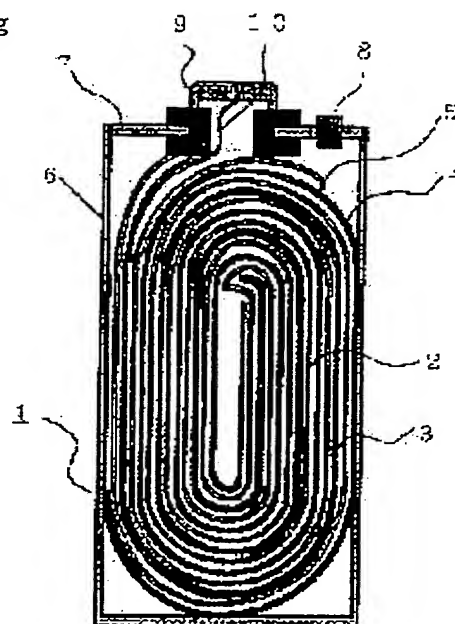
(22)Date of filing : 08.12.2000

(72)Inventor : AOKI TAKU

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise electric discharging capacity of a nonaqueous electrolyte secondary battery using a carbon material, of which the surface is covered with carbon of black lead quality for anode active material.

SOLUTION: In the nonaqueous electrolyte secondary battery, the anode active material contains the carbon material, of which the surface is covered with carbon of black lead quality, and the density of the negative pole mixture is set to 1.3 g/cm³ or higher and 1.6 g/cm³ or lower. The carbon material has an inter-plane gap d (002) by X-ray diffraction of 0.337 nm or larger. The covering carbon material of the black lead quality has the peak intensity ratio of 0.3 or smaller for peak intensity of 1,360 cm⁻¹ to the peak intensity of 1,580 cm⁻¹ according to the Raman spectrum.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-175807

(P 2002-175807A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002. 6. 21)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/58
4/02
10/40

H 0 1 M 4/58
4/02
10/40

5H029
D 5H050
Z

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-373846 (P2000-373846)

(22) 出願日 平成12年12月8日 (2000. 12. 8)

(71) 出願人 597176832

ジーエス・メルコテック株式会社

京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5番地

(72) 発明者 青木 卓

京都市南区吉祥院新田壱ノ段町5番地 ジ

ーエス・メルコテック株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL06 AL07 AL19

AM00 AM02 AM03 AM04 AM06

AM16 CJ22 HJ00 HJ08 HJ13

5H050 AA08 BA17 CB07 CB08 CB30

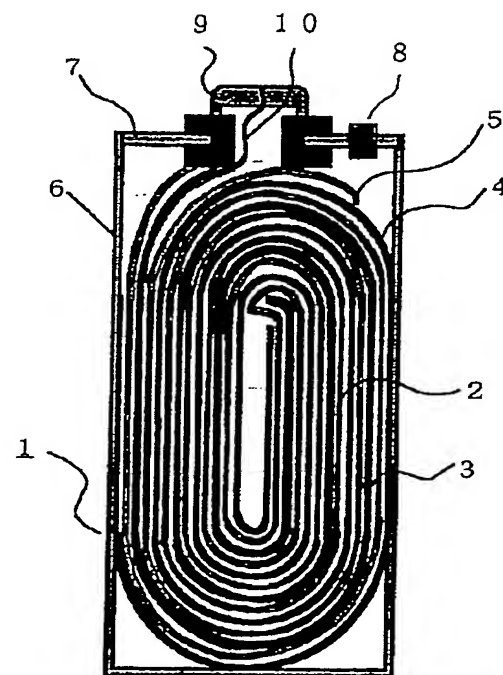
FA18 HA00 HA08 HA13

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 負極活物質に炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料を使用した非水電解質二次電池の放電容量を向上させる。

【解決手段】 非水電解質二次電池において、負極活物質が炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆したものを含有し、負極合剤の密度を 1.3 g/cm^3 以上 1.6 g/cm^3 以下とする。炭素材料はX線回折による面間隔 $d(002)$ が 0.337 nm 以上で、被覆する黒鉛質の炭素材料はラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比が 0.3 以下である。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極活物質が炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆したものを含有し、負極合剤の密度を 1.3 g/cm^3 以上、 1.6 g/cm^3 以下とすることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記炭素材料の X 線回折による面間隔 d (002) が 0.337 nm 以上であり、かつ前記炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料のアルゴンレーザラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度の比が 0.3 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極活物質に炭素材料を用いた非水電解質二次電池、特に、放電容量の大きい非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により携帯電話、ノートパソコン、ビデオカメラ等の電子機器の高性能化、小型化軽量化が進み、これら電子機器に使用できる高エネルギー密度の電池を求める要求が非常に強くなっている。このような要求を満たす代表的な電池は、リチウムが負極活物質として用いられたリチウム二次電池である。

【0003】リチウム二次電池は、例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料が集電体に保持されてなる負極板、リチウムコバルト複合酸化物のようなリチウムイオンを吸蔵放出するリチウム複合酸化物が集電体に保持されてなる正極板、非プロトン性の有機溶媒に LiClO_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩が溶解された電解液を保持するとともに負極板と正極板との間に介在されて両極の短絡を防止するセパレータとからなっている。

【0004】そして、これら正極板及び負極板は、薄いシートないし箔状に成形され、これらがセパレータを介して順に積層又は渦巻き状に巻回されて発電要素とされ、この発電要素が、ステンレス、ニッケルメッキを施した鉄、又はアルミニウム製の金属缶または、ラミネートフィルムからなる電池容器に収納された後、電解液が注液され、密封されて電池として組み立てられる。

【0005】ところで、一般に電池にはその使用条件に応じて種々の性能が求められるが、この中の基本的な要求性能として放電容量が大きいことがあげられる。放電容量を向上させる方法には種々の方法があるが、上記のようなリチウム二次電池では、負極活物質に炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆したものを使用することが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、負極活物質に上記の炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した

ものを使用する手段を用いても電池の放電容量が向上しないことが見受けられた。そこで、本願発明は、上記の炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料を含む負極活物質を使用した非水電解質二次電池の放電容量を向上させること目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、負極活物質に上記の炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆したものを含有する負極合剤の密度を一定の範囲に規制することにより、優れた放電容量の非水電解質二次電池が得られることを見出し、本願発明をなすに至った。

【0008】請求項 1 の発明は、非水電解質二次電池において、負極活物質が炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆したものを含有し、負極合剤の密度を 1.3 g/cm^3 以上、 1.6 g/cm^3 以下とすることを特徴とする。

【0009】請求項 1 の発明によれば、非水電解質二次電池の放電容量が向上する。その理由は明確には解明できていないが、上記炭素材料の表面層である黒鉛質の炭素は、非常に電子伝導性が高いことが知られており、負極合剤の密度が 1.3 g/cm^3 よりも小さくなると粒子表面どうしの接触が弱くなり、負極合剤の電子伝導性が低下するために、電池にした場合に良好な放電容量を得られないものと推察される。

【0010】また逆に密度が 1.6 g/cm^3 を越える場合は、炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆された炭素材料の粒子がつぶれてしまい、表面被覆層が破れて炭素材料が暴露されてしまうため、電池にした場合に電解液との反応性が増し、初回の充電時に消費される不可逆容量が増加して放電容量が少なくなることが推定される。

【0011】請求項 2 の発明は、上記非水電解質二次電池において、前記炭素材料の X 線回折による面間隔 d (002) が 0.337 nm 以上であり、かつ前記炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料のアルゴンレーザラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度の比が 0.3 以下であることを特徴とする。

【0012】請求項 2 の発明によれば、非水電解質二次電池の放電容量が向上する。その理由は明確には解明できていないが、上記基材となる炭素材料の X 線回折による面間隔 d (002) が 0.337 nm 以上とすることによってリチウムの吸蔵量が増加するものと推察される。かつ前記炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料のアルゴンレーザラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度の比が 0.3 以下と結晶性の高いものとすることによって、初回の充電時に消費される不可逆容量を低減し放電容量が増加するものと推察される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態により本願発明について詳細に説明する。

【0014】本発明は、負極活物質が炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料を含有し、負極合剤の密度を 1.3 g/cm^3 以上、 1.6 g/cm^3 以下とすることを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0015】なお、本発明において、「負極合剤の密度」とは、電池を注液後、1サイクル以上充放電をした後の、放電状態の電池における負極合剤の密度を意味するものとする。

【0016】さらに本発明は、前記炭素材料のX線回折による面間隔 d (002)が 0.337 nm 以上であり、かつ前記炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料のアルゴンレーザラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度の比が 0.3 以下であることを特徴とすることが好ましい。

【0017】具体的には、フェノール樹脂、フラン樹脂、N含有有機物、ポリ塩化ビニリデン樹脂、セルロース樹脂、フルフリルアルコール樹脂、ポリパラフェニレン、コークス等の焼成体からなる炭素材料の表面にピッチをコーティングした後、 $2500^\circ\text{C}\sim 3000^\circ\text{C}$ の温度で焼成して黒鉛化した材料を負極活物質として含有するものである。

【0018】また、フェノール樹脂、フラン樹脂、N含有有機物、ポリ塩化ビニリデン樹脂、セルロース樹脂、フルフリルアルコール樹脂、ポリパラフェニレン、コークス等の焼成体からなる炭素材料の表面にメカノケミカル効果によって、黒鉛質の炭素として天然黒鉛や人造黒鉛を被覆させたものを使用することもできる。

【0019】上記炭素材料を使用した負極は、これら炭素材料を結着剤と溶媒とを混合し分散させてスラリーとし、このスラリーをドクターブレード等の手法にて集電体金属箔上に塗工した後、乾燥する方法等により作製される。この場合の結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、溶剤としてN-メチルピロリドン (NMP) 等が使用できる。また、結着剤としてアクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) やスチレン-ブタジエンゴム (SBR) などの用いることができる。この場合は、溶媒に水を用いさらに増粘剤としてヒドロキシプロピルセルロース (HPMC)、メチルセルロース (MC)、ポリビニルピロリドン (PVP) やカルボキシメチルセルロース (CMC) などを用いると好適である。

【0020】このようにして集電体金属箔上に塗工乾燥された負極合剤層の密度を、ロールプレス等を使用して調整をする。なお、本発明の非水電解質二次電池の負極合剤は、電池組立後に電解液注液することで、膨張したり、電池を充電することでさらに膨張するものであるた

め、本発明による負極合剤密度は、電池を注液後、1サイクル以上充放電をした後の、放電状態の電池における負極合剤の密度を規定するものである。

【0021】そのために、負極作製時に負極合剤層をプレスする場合には、電解液注液時の負極合剤層の膨張分を考慮して、電池に電解液を注液後、1サイクル以上充放電をした後の、放電状態の電池の負極合剤密度が、 1.3 g/cm^3 以上、 1.6 g/cm^3 の範囲になるように調整する必要がある。

【0022】また、正極活物質としては、組成式 Li_xMO_2 、 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ 、組成式 Na_xMO_2 (ただしMは一種類以上の遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$) で表される複合酸化物を用いることができる。その具体例としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等が挙げられる。

【0023】非水電解質としては、電解液または固体電解質のいずれも使用することが出来る。電解液を用いる場合には、電解液溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を使用してもよい。

【0024】また、有機溶媒に溶解するリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{C}_3\text{F}_5)_3$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_3$ および $\text{LiN}(\text{COCF}_3\text{CF}_3)_3$ などの塩もしくはこれらの混合物でもよい。

【0025】また、本発明に係る非水電解質電池の隔離体としては、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等を用いることが出来、特に、合成樹脂微多孔膜が好適に用いることができる。中でもポリエチレン及びポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗等の面で好適に用いられる。

【0026】さらに高分子固体電解質等の固体電解質を用いることで、セパレータを兼ねさせることも出来る。この場合、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を使用する等して高分子固体電解質にさらに電解液を含有させても良い。この場合、ゲル状の高分子固体電解質を用いる場合には、ゲルを構成する電解液と、細孔中に含有されている電解液とは異なっている。また、合成樹脂微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。

【0027】また、電池の形状は特に限定されるもので

はなく、本発明は、角形、楕円形、コイン形、ボタン形、シート形電池等の様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能である。

【0028】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例について説明するが、本発明は本実施例により何ら限定されるものではなく、その主旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0029】【実施例1】図1は、本実施例の角形非水電解質二次電池の概略断面図である。図1において、1は角形非水電解質二次電池、2は扁平巻状電極群、3は正極、4は負極、5はセパレータ、6は電池ケース、7は蓋、8は安全弁、9は正極端子、10は正極リードである。

【0030】この角形非水電解質二次電池1は、アルミ集電体に正極合材を塗布してなる正極3と、銅集電体に負極合材を塗布してなる負極4とがセパレータ5を介して巻回された扁平巻状電極群2と、非水電解液とを電池ケース6に収納してなる幅30mm、高さ48mm、厚み6mmのものである。

【0031】電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋がレーザー溶接によって取り付けられ、正極端子9は正極リード10を介して正極3と接続され、負極4は電池ケース6の内壁と接触により電氣的に接続されている。

【0032】正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン8wt%と導電剤であるアセチレンブラック5wt%とリチウムコバルト複合酸化物である正極活物質87wt%とを混合してなる正極合材に、N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製した後、これを厚さ20μmのアルミニウム箔集電体両面に塗布、乾燥することによって製作した。

【0033】負極板は、炭素材料としてコークスの表面にピッチをコーティングした後、3000℃の温度で焼成して黒鉛化した炭素材料96wt%と、結着剤としてのSBRラテックスを固形分で2wt%と、増粘剤としてCMC2wt%とを混合し、これに精製水を加えてペースト状に調製した後、これを厚さ15μmの銅箔集電*

*体両面に塗布、乾燥後にプレスをすることによって製作した。なお、この時、合剤密度について電池を注液後、1サイクル以上充放電をした後の、放電状態の電池の負極合剤密度が1.6g/cm³となうようになるように調整をした。

【0034】なお前記炭素材料のX線回折による面間隔d(002)が0.340nmであり、かつ前記炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料のアルゴンレーザーラマンスペクトルによる1580cm⁻¹のピーク強度に対する1360cm⁻¹のピーク強度の比は0.2であった。

【0035】セパレータにはポリエチレン微多孔膜を用い、また、電解液には、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=5：5（体積比）の混合溶媒にLiPF₆を1mol/l溶解させた電解液を用いた。以上の構成によって実施例1の角形非水電解質二次電池を作製した。

【0036】【実施例2】負極板の合剤層の密度を1.45g/cm³とした以外は実施例1と同様にして、実施例2の角形非水電解質二次電池を作製した。

【0037】【実施例3】負極板の合剤層の密度を1.3g/cm³とした以外は実施例1と同様にして、実施例3の角形非水電解質二次電池を作製した。

【0038】【比較例1】負極板の合剤層の密度を1.7g/cm³とした以外は、実施例1と同様にして比較例1の角形非水電解質二次電池を作製した。

【0039】【比較例2】負極板の合剤層の密度を1.2g/cm³とした以外は、実施例1と同様にして比較例2の角形非水電解質二次電池を作製した。

【0040】以上のようにして作製した実施例及び比較例の角形非水電解質二次電池について、放電容量を測定した。なお、放電容量は、充電電流700mA、充電電圧4.20Vの定電流低電圧充電で2.5時間充電した後、放電電流700mA、終止電圧2.75Vの条件で放電を行ったときの放電容量を示した。実施例及び比較例の試験結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	負極合材の充填密度 (g/cm ³)	放電容量 (mAh)
実施例1	1.6	730
実施例2	1.45	735
実施例3	1.3	730
比較例1	1.7	690
比較例2	1.2	705

【0042】表1の結果から、本発明になる、負極活物質が炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料

を含有し、負極合剤の密度を1.3g/cm³以上、1.6g/cm³以下とした実施例1、2および3の電

池は、負極合剤の密度がこの範囲からはずれた比較例1および2の電池に比べて、放電容量が大きいことがわかった。

【0043】次に炭素材料のアルゴンレーザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度の比が異なるものを負極活物質とした電池を作成した。

【0044】【実施例4】上記ピーク強度比が0.3となるようにコークスの表面にピッチをコーティングする量を減らした以外は、実施例2と同様にして、実施例4の角形非水電解質二次電池を作製した。

*【0045】【比較例3】上記ピーク強度比が0.5となるようにコークスの表面にピッチをコーティングする量をさらに減らした以外は、実施例2と同様にして、比較例3の角形非水電解質二次電池を作製した。

【0046】以上のようにして作製した実施例2、4及び比較例3の角形非水電解質二次電池について、上記と同じ方法で放電容量を測定した。試験結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

*

	ピーク強度比	放電容量 (mAh)
実施例2	0.2	735
実施例4	0.3	728
比較例3	0.5	691

【0048】表2の結果から、本発明になる、負極活物質が炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料のアルゴンレーザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度の比が0.3以下とした実施例2および4の電池は、ピーク強度比がこの範囲からはずれた比較例3の電池に比べて、放電容量が大きいことがわかった。

【0049】次に負極活物質としてX線回折による面間隔d(002)が異なる炭素材料の表面にメカノケミカル効果によって、黒鉛質の炭素として天然黒鉛を被覆させたものを使用して電池を作成した。

【0050】【実施例5】基材となる炭素材料としてポリパラフェニレンを 650°C で熱処理したものの表面にメカノケミカル効果によって天然黒鉛で被覆させたものを使用した以外は、実施例2と同様にして、実施例5の角形非水電解質二次電池を作製した。なおこの基材となる炭素材料の面間隔d(002)は、 0.350 nm であった。

※

※【0051】【実施例6】基材となる炭素材料としてポリパラフェニレンを 1000°C で熱処理したものの表面にメカノケミカル効果によって天然黒鉛で被覆させたものを使用した以外は、実施例2と同様にして、実施例5の角形非水電解質二次電池を作製した。なおこの基材となる炭素材料の面間隔d(002)は、 0.337 nm であった。

【0052】【比較例4】基材となる炭素材料をポリパラフェニレンを 1200°C で熱処理したものとした以外は、実施例2と同様にして、比較例4の角形非水電解質二次電池を作製した。なおこの基材となる炭素材料の面間隔d(002)は、 0.336 nm であった。

【0053】以上のようにして作製した実施例2、5および比較例4の角形非水電解質二次電池について、上記と同じ方法で放電容量を測定した。試験結果を表3に示す。

【0054】

【表3】

	面間隔(d002) (nm)	放電容量 (mAh)
実施例5	0.350	739
実施例6	0.337	738
比較例4	0.336	693

【0055】表3の結果から、本発明になる、負極活物質が基材となる炭素材料のX線回折による面間隔d(002)が 0.337 nm 以上とした実施例2および5の電池は、面間隔(d002)がこの範囲からはずれた比較例4の電池に比べて、放電容量が大きいことがわかった。

【0056】

【発明の効果】本発明は、負極活物質が炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆したものを含有し、負極合剤の密度を 1.3 g/cm^3 以上、 1.6 g/cm^3 以下とすることにより、放電容量の大きい非水電解質二次電池をえるものであり、表面層である黒鉛質の炭素は非常に電子伝導性が高く、負極合剤の密度が 1.3 g/cm^3 より

合剤の電子伝導性が低下するため電池にした場合に良好な放電容量を得られない、また逆に、負極合剤の密度が 1.6 g/cm^3 を越える場合は、炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆された炭素材料の粒子がつぶれてしまい、表面被覆層が破れて炭素材料が暴露されてしまい、電池にした場合に電解液との反応性が増し、初回の充電時に消費される不可逆容量が増加して放電容量が少なくなるものと推定される。

【0057】また、本発明は、上記非水電解質二次電池において、前記難黒鉛化炭素材料のX線回折による面間隔 $d(002)$ が 0.337 nm 以上であり、かつ前記炭素材料の表面を黒鉛質の炭素で被覆した炭素材料のアルゴンレーザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度の比が 0.3 以下しすることにより、さらに放電容量の大きい非水電解質二次電池を得るものであり、炭素材料のリチウムの吸蔵量が増加し、かつ炭素材料全体を結晶性の

高いものとすることによって、初回の充電時に消費される不可逆容量を低減し放電容量が増加するものと推察される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態を示す角形非水電解質二次電池の縦断面図。

【符号の説明】

- 1 角形非水電解質二次電池
- 2 扁平巻状電極群
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 電池ケース
- 7 蓋
- 8 安全弁
- 9 正極端子
- 10 正極リード

【図1】

